

Method for making a highly pure tantalum compound

Patent Number: ☐ US6010676
Publication date: 2000-01-04
Inventor(s): SINGH RAJ P (US); MILLER MICHAEL J (US)
Applicant(s): OSRAM SYLVANIA INC (US)
Requested Patent: ☐ DE19841774
Application Number: US19970928369 19970912
Priority Number(s): US19970928369 19970912
IPC Classification: C01G35/02; C01G35/00
EC Classification: C01G35/00, C22B34/24
Equivalents: AT153198, ☐ AT409959B

Abstract

Highly pure tantalum compounds are made by slurring hydrated ammonium tantalum oxide or tantalum hydroxide with concentrated sulfuric acid followed by dissolution with concentrated hydrofluoric acid. After diluting the concentrated acidic solution with water, a soluble potassium compound is added to precipitate a highly pure potassium fluorotantalate. Further steps are used to convert the highly pure potassium fluorotantalate into a highly pure tantalum oxide.



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 41 774 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 01 G 35/00
C 22 B 34/24

⑳ Aktenzeichen: 198 41 774.8
㉔ Anmeldetag: 11. 9. 98
㉕ Offenlegungstag: 18. 3. 99

DE 198 41 774 A 1

③① Unionspriorität:
928369 12. 09. 97 US
㉑ Anmelder:
Osram Sylvania Inc., Danvers, Mass., US

㉒ Vertreter:
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,
Anwaltssozietät, 80538 München

㉓ Erfinder:
Singh, Raj P., Sayre, Pa., US; Miller, Michael J.,
Towanda, Pa., US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung einer hochreinen Tantalverbindung

⑤① Hochreine Tantal-Verbindungen werden hergestellt durch Aufschlännen von hydratisiertem Ammoniumtantaloxid oder Tantalhydroxid mit konzentrierter Schwefelsäure und nachfolgendes Auflösen mit konzentrierter Fluorwasserstoffsäure. Nach dem Verdünnen der konzentrierten sauren Lösung mit Wasser wird eine lösliche Kaliumverbindung zugegeben zur Ausfällung von hochreinem Kaliumfluorotantalat. Zur Umwandlung des hochreinen Kaliumfluorotantalats in ein hochreines Tantaloxid werden weitere Stufen angewendet.

DE 198 41 774 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Aufarbeitung und Reinigung von Tantal enthaltenden Erzen und Verbindungen. Sie betrifft insbesondere Verfahren zur Herstellung von hochreinen Tantalverbindungen (K_2TaF_7 und Ta_2O_5) aus hydratisiertem Ammoniumtantaloxyd $((NH_4)_{2-x}H_xTa_2O_6 \cdot nH_2O)$ und/oder Tantalhydroxyd ($Ta_2O_5 \cdot nH_2O$) von technischer Standard-Qualität.

Hochreines Tantalmetall und Tantalpentoxid erlangen eine zunehmende Bedeutung in der Elektronikindustrie bei der Herstellung moderner elektronischer Materialien, die bei der Herstellung von Einrichtungen, wie akustischen Oberflächenwellen-Filtern, pyroelektrischen Infrarot-Sensoren und optoelektronischen Einrichtungen verwendet werden. Hochreines Tantalpentoxid ist auch erforderlich zur Herstellung von Tantalat-Röntgen-Leuchtstoffen für Röntgenverstärkungsschirme. Die Reinheit von Tantalmetall und Tantalpentoxid, die bei der Herstellung solcher Produkte verwendet werden, sollte sehr hoch sein, insbesondere in bezug auf bestimmte Übergangsmetalle wie Niob.

Vor 1957 wurde Niob von Tantal getrennt durch Anwendung eines fraktionierten Kristallisations-Verfahrens, bekannt als Marignac-Verfahren, bei dem die unterschiedliche Löslichkeit zwischen K_2TaF_7 und $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ ausgenutzt wird. Das bei diesem Verfahren erhaltene Tantalpentoxid enthielt jedoch große Verunreinigungen an Nb (1000–3000 ppm) und anderen Elementen wie Si (bis zu 3000 ppm), Ti (bis zu 100 ppm) und Fe (bis zu 2000 ppm).

In den späten Fünfziger Jahren ersetzten moderne Lösungsmittel-extraktions- und Ionenaustausch-Verfahren die Anwendung des Marignac-Verfahrens. Beispiele für Flüssig-Flüssig-Lösungsmittel-extraktions- und Ionenaustausch-Verfahren sind in den US-Patenten 3 117 833, 3 712 939, 4 673 554 und 4 446 115 beschrieben. In einem Lösungsmittel-Extraktionsverfahren werden Erzkonzentrate, die mindestens 25 Gew.-% Tantal- und Niobpentoxid enthalten, in Fluorwasserstoffsäure-Medien chemisch zersetzt und die gelösten Tantal- und Niob-Species werden von dem Rest durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat, das Tantal (als TaF_7^{2-}) und Niob (als $NbOF_5^{2-}$) in einem HF/H_2SO_4 -Medium enthält, wird mit einer organischen Phase, in der Regel Methylisobutylketon (MIBK), in Kontakt gebracht, das die Tantal- und Niob-Species selektiv adsorbiert unter Zurücklassung von Verunreinigungen wie Titan, Eisen und Silicium in der wäßrigen Phase. Das Niob wird von dem Tantal durch Rückextraktion mit Schwefelsäure abgetrennt. Schließlich wird Tantal (TaF_7^{2-}) aus der organischen Phase (MIBK) mit einer Ammoniumfluorid-Lösung eluiert und durch Ausfällung mit Ammoniumhydroxyd in hydratisiertes Ammoniumtantaloxyd überführt. Das hydratisierte Ammoniumtantaloxyd ist amorph und enthält eine beträchtliche Menge an Ammoniak, Wasser und Fluorid, die durch Calcinieren zwischen 750 und 1300°C entfernt werden, wodurch das amorphe Material in eine bei niedriger Temperatur kristalline Phase von Tantalpentoxid oder $B-Ta_2O_5$ umgewandelt wird.

Das nach diesem Verfahren hergestellte Tantalpentoxid enthält normalerweise Verunreinigungen, wie Al, Si, F, Cl, K, Na, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ti, Zr, Mo, Nb und W, mit einem Gesamtgewicht der Verunreinigungen von etwa 0,1 bis 1%. Obgleich Ta_2O_5 (oder K_2TaF_7), das nach dem Lösungsmittel-extraktions-Verfahren hergestellt worden ist, für die meisten Anwendungszwecke verwendet werden kann, ist dieses Material für die Herstellung von elektronischen Materialien nicht geeignet. Zur Herstellung von elektronischen Materialien, wie akustischen Oberflächenwellen-Filtern, pyroelektrischen Infrarot-Sensoren und optoelektronischen Einrichtungen und Röntgen-Leuchtstoffen ist normalerweise Tantalpentoxid von optischer Qualität mit einem niedrigeren Gehalt an Übergangsmetallen und einigen anderen elementaren Verunreinigungen, je nach dem spezifischen Verwendungszweck, erforderlich. Beispielsweise sollte für Röntgen-Leuchtstoffe der Gesamtgehalt an Übergangsmetall-Verunreinigungen, bezogen auf das Gewicht, 10 bis 20 ppm nicht übersteigen.

Die Herstellung von Tantaloxyd von optischer Qualität erfordert entweder ein kompliziertes Chlorierungsverfahren oder mehrere Extraktions/Rückextraktions-Cyclen durch Lösungsmittel-extraktion. Daher sind die Kosten für Tantaloxyd von optischer Qualität bemerkenswert hoch, verglichen mit denjenigen von Tantalpentoxid von technischer Standard-Qualität. Darüber hinaus ist es nahezu unmöglich, Niob durch Chlorierung oder durch mehrfache Extraktions-Rückextraktions-Cyclen der Lösungsmittel-extraktion vollständig zu entfernen.

In dem US-Patent 5 635 146, auf das hier ausdrücklich Bezug genommen wird, ist ein anderes Verfahren zur Reinigung von Tantalpentoxid beschrieben. Zur Umwandlung des unreinen Tantalpentoxids in ein lösliches Kaliumtantalat vor der Auflösung sind jedoch zusätzliche Stufen erforderlich.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden. Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, hochreine Tantal-Verbindungen aus unreinen, Tantal enthaltenden Verbindungen unter Anwendung eines direkten Auflösungsverfahrens herzustellen. Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, ein hochreines Tantalpentoxid mit einem Gesamtgehalt an Übergangsmetallen von weniger als etwa 25 ppm herzustellen.

Gemäß einem Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer hochreinen Tantalverbindung. Aus einer unreinen Tantalverbindung und einer konzentrierten Schwefelsäure wird eine Aufschlammung hergestellt, wobei die Tantal-Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe hydratisiertes Ammoniumtantaloxyd und Tantalhydroxyd. Die Aufschlammung wird in einem konzentrierten Fluorwasserstoffsäure-Medium gelöst unter Bildung einer Lösung, die Tantalgehalte und Verunreinigungen enthält, und es wird eine lösliche Kalium-Verbindung der Lösung zugegeben zur Ausfällung von Kaliumfluorotantalat. Das Kaliumfluorotantalat wird von der die Verunreinigungen enthaltenden Lösung abgetrennt, wodurch ein hochreines Kaliumfluorotantalat erhalten wird.

Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung wird das hochreine Kaliumfluorotantalat in Wasser suspendiert und gegebenenfalls wird ein Chelatbildner zugegeben. Dann wird Ammoniumhydroxyd zu der Suspension unter kontinuierlichem Rühren zugegeben, wobei ein Niederschlag aus hydratisiertem Ammoniumtantaloxyd gebildet wird. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und calciniert unter Bildung eines hochreinen Tantalpentoxids.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die beiliegende Zeichnung, die ein Blockdiagramm darstellt, das ein erfindungsgemäßes Verfahren erläutert, näher beschrieben.

Im Zusammenhang mit den obengenannten und anderen und weiteren Zielen, Vorteilen und Möglichkeiten der Erfindung und zur Verbesserung des Verständnisses der Erfindung wird auf die nachstehende Beschreibung und die nachfolgenden Patentansprüche in Verbindung mit der obengenannten Zeichnung verwiesen.

Es wurde gefunden, daß hydratisiertes Ammoniumtantaloxyd (HATO) und verwandte Verbindungen wie Tantalhydroxyd, die verhältnismäßig hohe Gehalte an Verunreinigungen enthalten, zur Herstellung eines Tantalpentoxids von optischer Qualität oder elektronischer Qualität unter Anwendung eines direkten Auflösungsverfahrens verwendet werden können. Vorzugsweise weist das nach diesem Verfahren hergestellte hochreine Tantalpentoxid einen Gesamtgehalt an Übergangsmetallen (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Sn und Pb) von weniger als etwa 25 ppm und besonders bevorzugt von weniger als etwa 10 ppm auf. Insbesondere beträgt die Niobmenge in dem nach diesem Verfahren hergestellten hochreinen Tantalpentoxid weniger als etwa 10% des Niobs (bezogen auf Ta_2O_5), das in dem unreinen Ausgangsmaterial enthalten ist.

Im allgemeinen wird das HATO in konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlämmt und dann in einer konzentrierten Fluorwasserstoffsäure direkt aufgelöst. Wenn es einmal aufgelöst ist, wird die konzentrierte Lösung mit Wasser verdünnt und es wird eine lösliche Kaliumverbindung wie Kaliumchlorid zugegeben, um Kaliumfluorotantalat (K_2TaF_7) auszufällen. Zu diesem Zeitpunkt kann der Kaliumfluorotantalat-Niederschlag gewaschen, filtriert und getrocknet werden, wobei man ein hochreines Material erhält, oder er kann in Wasser wieder suspendiert werden für eine zusätzliche Bearbeitung.

Zur Herstellung eines hochreinen Tantalpentoxids (insbesondere in bezug auf die Übergangsmetall-Verunreinigungen), wird der resuspendierte K_2TaF_7 -Niederschlag kontinuierlich gerührt, während Ammoniumhydroxid zugegeben wird, wodurch ein weißer Niederschlag aus hydratisiertem Ammoniumtantaloxyd gebildet wird. Vor der Zugabe des Ammoniumhydroxids kann ein Chelatbildner wie EDTA der Suspension zugegeben werden. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und bei 900 bis 1200°C calciniert unter Bildung eines hochreinen Tantalpentoxids.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1

Eine 125-g-Menge eines unreinen amorphen hydratisierten Ammoniumtantaloxyds (HATO) (Tabelle 1) wurde in 225 ml konzentrierter Fluorwasserstoffsäure (HF) (29 M) gelöst. Die konzentrierte Lösung wurde mit 4,5 l entionisiertes Wasser (DI-Wasser) verdünnt und es wurden 100 g KCl zugegeben, um K_2TaF_7 auszufällen. Die überstehende Flüssigkeit wurde dekantiert, wobei etwa 1 l Aufschlammung zurückblieb. Es wurde ein 1 l-Volumen von DI-Wasser zu der Aufschlammung zugegeben und der Feststoff wurde durch Filtrieren abgetrennt. Der Kuchen auf dem Filterpapier wurde mit 2 l DI-Wasser gewaschen. Der gewaschene Niederschlag aus K_2TaF_7 wurde in 6 l DI-Wasser suspendiert. Die Suspension wurde mit einem Rührstab gut durchmischt und es wurde 1 g EDTA (Feststoff-Pulver) zugegeben. Nach dem gründlichen Rühren, um die EDTA homogen zuzumischen, wurden 800 ml 15M Ammoniumhydroxid unter kontinuierlichem Rühren der Suspension zugegeben. Der weiße Niederschlag aus hydratisiertem Ammoniumtantaloxyd, der sich gebildet hatte, wurde über Nacht in der Mutterlauge belassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, bis zu einem neutralen pH-Wert gewaschen und bei 110°C getrocknet. Das getrocknete hydratisierte Ammoniumtantaloxyd wurde 15 bis 16 h lang bei 950°C in einem Siliciumdioxid-Schmelztiegel calciniert, um es in Tantaloxid umzuwandeln. Das calcinierte Ta_2O_5 wurde durch Röntgenbeugungs(XRD)-, Glühmentladungs-Massenspektrometrie(GDMS)-, spezifische BET-Oberflächengrößen(BET)-Meß- und Infrarotspektroskopie (IR)- Verfahren charakterisiert.

Beispiel 2

Das in Beispiel 1 angewendete Verfahren wurde wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, daß das unreine HATO (125 g) in 125 ml konzentrierter Schwefelsäure (18M H_2SO_4) aufgeschlämmt wurde, bevor die Auflösung in 225 ml 29M HF erfolgte.

Die Gehalte an Verunreinigungen in dem nach den Beispielen 1 und 2 hergestellten Tantalpentoxid sind in der Tabelle 1 angegeben und mit den Gehalten in dem HATO-Ausgangsmaterial verglichen. Die in der Tabelle 1 angegebenen Ergebnisse zeigen, daß durch Verwendung von H_2SO_4 in dem Verfahren die Konzentration an Nb und anderen Elementen in dem verunreinigten Ta_2O_5 stark herabgesetzt wurde. Weitere Versuche haben bestätigt, daß das Ausgangsmaterial mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlämmt werden muß, um eine hochreine Tantal-Verbindung herzustellen. Insbesondere wurde die Konzentration der Niob-Verunreinigung in dem Produkt durch Variieren der Menge der 29M HF nicht beeinflusst, wenn keine konzentrierte Schwefelsäure verwendet wurde. Im Hinblick auf Niob wurde in einer Reihe von speziellen Experimenten die Beziehung zwischen der Niob-Konzentration in dem Produkt und den in der Auflösungsstufe verwendeten Mengen an konzentrierter Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure bestimmt, die durch die folgende Gleichung definiert ist:

$$1/Nb = 0,44 - 0,008 (X_{H_2SO_4}) + 0,00054 (X_{HF}) + 0,000044 (X_{H_2SO_4})(X_{HF})$$

worin $X_{H_2SO_4}$ und X_{HF} die Mengen (in ml) an 18M H_2SO_4 bzw. 29M HF darstellen.

Tabelle 1

Element	Konzentrationen, bezogen auf Ta ₂ O ₅ , ppm		
	HATO-Ausgangsmaterial*	Ta ₂ O ₅ gemäß Beispiel 1 (nur HF)	Ta ₂ O ₅ gemäß Beispiel 2 H ₂ SO ₄ /HF
Ti	3-4	4,4	0,9
V	<1	<0,1	<0,1
Cr	6-32	3	0,3
Mn	2-11	<0,1	<0,1
Fe	49-340	13	0,5
Co	1-3	0,3	<0,1
Ni	5-8	0,2	<0,1
Cu	5-10	<1	<1
Zn	6-16	0,4	0,4
Zr	1-4	4,6	<0,2
Nb	140-900	130	10
Sn	<1	0,7	0,2
Pb	1-8	3,2	0,2

* eine Mischung von drei Proben, enthaltend variierende Mengen an Verunreinigungen.

Beispiel 3

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, daß das unreine HATO (Tabelle 2) in 250 ml 18M H₂SO₄ aufgeschlämmt wurde, bevor die Auflösung in 275 ml 29M HF durchgeführt wurde. In der Tabelle 2 sind die bei dem resultierenden Ta₂O₅ gemessenen Gehalte an Verunreinigungen denjenigen in dem HATO-Ausgangsmaterial gegenübergestellt.

DE 198 41 774 A 1

Tabelle 2

Element	Konzentrationen, bezogen auf Ta ₂ O ₅ , ppm	
	HATO	Ta ₂ O ₅ gemäß Beispiel 3
Li	0,7	<0,1
Na	450	42
Mg	17	0,6
Al	71	160
Si	14000	43
P	120	1,6
S	140	6,2
Cl	0,6	0,2
Ca	1900	10
Ti	17	5,1
V	0,27	<0,1
Cr	61	1,1
Mn	1,2	<0,1
Fe	63	2,1
Co	1,0	0,1
Ni	0,7	<0,1
Cu	2,7	<0,5
Zn	7,2	0,6
Sr	4,3	<0,1
Y	5,5	0,2
Zr	5,5	0,3
Nb	440	9,9
Mo	0,8	0,3
Sn	3,1	1,4
W	95	2,7
Pb	1,7	0,1

Beispiel 4

Das Verfahren des Beispiels 3 wurde wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, daß ein amorphes Tantalhydroxid (TH) (Tabelle 3) anstelle von HATO für die Reinigung verwendet wurde. Das Verfahren wurde in einem um 50% kleineren Maßstab durchgeführt.

Tabelle 3

Element	Konzentrationen, bezogen auf Ta ₂ O ₅ , ppm	
	TH	Ta ₂ O ₅ gemäß Beispiel 4
Ti	11	3,7
V	0,3	<0,1
Cr	6,5	0,5
Mn	0,5	<0,1
Fe	61	1,7
Co	1,2	<0,1
Ni	2,1	<0,1
Cu	3,9	<0,5
Zn	1,2	<0,5
Zr	4,2	0,8
Nb	2,1	0,1
Sn	1,8	1,1
Pb	0,6	0,2

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß hochreine Tantal-Verbindungen hergestellt werden können bei Verwendung von hydratisiertem Ammoniumtantaloxyd (oder verwandten Verbindungen) als Ausgangsmaterial.

Die Erfindung wurde zwar vorstehend unter Bezugnahme auf spezifische bevorzugte Ausführungsformen näher erläutert, es ist jedoch für den Fachmann selbstverständlich, daß sie darauf keineswegs beschränkt ist, sondern daß diese in vielfacher Hinsicht abgeändert und modifiziert werden können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden Erfindung verlassen wird.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung einer hochreinen Tantal-Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt:
die Bildung einer Aufschlämmung einer unreinen Tantalverbindung in einer konzentrierten Schwefelsäure, wobei die Tantal-Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe hydratisiertes Ammoniumtantaloxyd und Tantalhydroxyd;
die Auflösung der Aufschlämmung in einem konzentrierten Fluorwasserstoffsäure-Medium unter Bildung einer Lösung, die Tantalgehalte und Verunreinigungen enthält;
die Zugabe einer löslichen Kaliumverbindung zu der Lösung zur Ausfällung von Kaliumfluorotantalat; und
die Abtrennung des Kaliumfluorotantalats von der die Verunreinigungen enthaltenden Lösung unter Bildung eines hochreinen Kaliumfluorotantalats.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem umfaßt
die Bildung einer Suspension des Kaliumfluorotantalats in Wasser, gegebenenfalls die Zugabe eines Chelatbildners zu der Suspension, die Zugabe von Ammoniumhydroxyd zu der Suspension unter kontinuierlichem Rühren unter Bildung eines hydratisierten Ammoniumtantaloxyd-Niederschlags und das Filtrieren, Waschen, Trocknen und Calcinieren des hydratisierten Ammoniumtantaloxyd-Niederschlags unter Bildung eines hochreinen Tantalpentoxids.
- Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Niobmenge in dem hochreinen Tantalpentoxid weniger als etwa 10% der Niobmenge in der unreinen Tantal-Verbindung, bezogen auf Tantalpentoxid, beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hochreine Tantalpentoxid einen Gesamt-Übergangsmetall-Gehalt von weniger als etwa 25 ppm aufweist.
- Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamt-Übergangsmetall-Gehalt weniger als etwa 10 ppm beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Kaliumverbindung um Kaliumchlorid handelt.

DE 198 41 774 A 1

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der hydratisierte Ammoniumtantaloxid-Niederschlag bei 900 bis 1200°C calciniert wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

